Beiträge zur Kenntnis der Eigenschaften isosterer und strukturähnlicher Verbindungen

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Harald von Meyenburg
aus Schaffhausen

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1938

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0017

Beiträge zur Kenntnis der Eigenschaften isosterer und strukturähnlicher Verbindungen

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Harald von Meyenburg
aus Schaffhausen

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1938

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 25. Januar 1938.

Prof. Dr. *M. Reinhard*,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn *Harald von Meyenburg* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 25. Januar 1938 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Beiträge zur Kenntnis der Eigenschaften isosterer und strukturähnlicher Verbindungen

kann eingesehen oder entliehen werden:

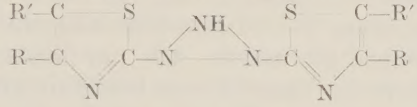
1. im Chemischen Institut (anorganische Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XX, Fasciculus Secundus, und Sextus 1937.

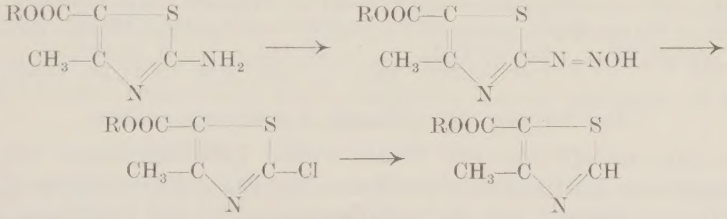
Darstellung und Eigenschaften einiger Thiazolverbindungen[1]).

In einem theoretischen Zusammenhang, über den wir in einer späteren Mitteilung ausführlich berichten wollen, interessierten uns die Eigenschaften der Thiazol-5-carbonsäure und einiger ihrer Derivate. Dadurch, dass neuerdings eine der Komponenten des Vitamins B_1 als Thiazolderivat erkannt wurde, ist ein gewisses Interesse an Derivaten dieses Fünfringes vorhanden, und wir wollen die Ergebnisse einer schon vor einiger Zeit abgeschlossenen Untersuchung[2]) hier kurz mitteilen.

Es besteht im Prinzip die Möglichkeit, in 2-Stellung unsubstituierte Thiazolverbindungen herzustellen, indem man von 2-Amino-thiazolverbindungen ausgeht. Der direkte Ersatz der NH_2-Gruppe durch Wasserstoff lässt sich jedoch nur selten ausführen, da bei solchen Versuchen zumeist Verbindungen von folgendem Typus entstehen[3]).



M. Wohmann[4]) gelang die Darstellung der 4-Methyl-thiazol-5-carbonsäure über folgende Stufen:



Dieser Weg ist umständlich und liefert nur geringe Ausbeuten. *T. Roubleff*[5]) konnte auch diesen Weg nicht zur Darstellung der Thiazol-4,5-dicarbonsäure benutzen, da die Diazotierung sich auf keine Weise durchführen liess. Wir versuchten daher, um die in 2-Stellung unsubstituierten Thiazol-carbonsäuren zu erhalten, mit Erfolg die direkte Synthese unter Verwendung des von *R. Willstätter*[6]) für die Herstellung des Thiazols und des Thiazolins benutzten Thioformamids.

[1]) Wir möchten auch an dieser Stelle der „*Ciba-Stiftung*" unseren besten Dank sagen für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

[2]) Schweiz. Patentanmeldungen vom 22. 4. 1936.

[3]) *M. Wohmann*, A. **259**, 290 (1890).

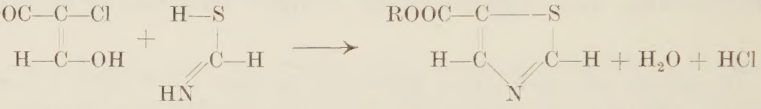
[4]) A. **259**, 277 (1890).

[5]) A. **259**, 273 (1890).

[6]) B. **42**, 1911 (1909).

Darstellung der Thiazol-5-carbonsäure.

Die Kondensation des Thio-formamids mit Chlor-formyl-essigsäure-äthylester lässt sich trotz der leichten Zersetzlichkeit des Thioformamids mit guten Ausbeuten durchführen.



15 g Chlor-formyl-essigester werden in einem Rundkolben mit ca. 9 g rohem Thioformamid innig vermengt. Nach kurzer Zeit tritt von selbst Reaktion ein, die man durch Kühlen mit Eiswasser reguliert. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch einige Minuten auf dem Wasserbad unter Schütteln erwärmt. Zu dem erhaltenen Krystallbrei gibt man wenig Wasser und nimmt das sich abscheidende Öl in Äther auf. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wird der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert. Der Äthylester der Thiazol-5-carbonsäure geht bei einem Druck von 11 mm zwischen 99—103° über. Gibt man zu der alkoholischen Lösung des Thiazol-carbonsäure-esters die berechnete Menge alkoholische Natronlauge, so findet Verseifung statt, und aus dem durch Eindampfen gewonnenen Rückstand lässt sich mit wenig Wasser das Natriumsalz der Säure gewinnen. Aus der wässerigen Lösung wird durch konz. Salzsäure die Thiazol-5-carbonsäure gefällt. Zur weiteren Reinigung kann man sie aus Wasser umkrystallisieren und auch im Vakuum sublimieren. Smp. 196—197° (korr.).

4,310; 4,735 mg Subst. gaben 5,910; 6,480 mg CO_2 und 0,915; 1,010 mg H_2O
4,065; 4,660 mg Subst. gaben 0,4067; 0,4630 cm³ N_2 (18°, 719 mm; 18°, 719 mm)
$C_4H_3O_2NS$ Ber. C 37,21 H 2,32 N 10,85%
Gef. „ 37,40; 37,37 „ 2,37; 2,38 „ 11,10; 11,03%

Darstellung der Thiazol-4,5-dicarbonsäure.

In ganz entsprechender Weise wurde Thio-formamid mit Chloroxal-essigsäure-diäthylester kondensiert. Beim Vermischen von 22 g Chlor-oxal-essigester mit 9 g Thioformamid tritt bald eine heftige Reaktion ein, die man frühzeitig durch Kühlen mässigt. Die in gleicher Weise durchgeführte Aufarbeitung ergibt den Diäthylester der Thiazol-4,5-dicarbonsäure, der bei der Destillation im Vakuum (12 mm) bei 175° übergeht. Die Verseifung erfolgt ebenfalls mit alkoholischer Natronlauge. Die Fällung der Säure aus wässeriger Lösung durch konz. Salzsäure ergab hingegen stets ein mit Natriumchlorid verunreinigtes Produkt. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure lässt sich ein Mononatriumsalz mit einem Mol Krystallwasser isolieren. Dieses Salz lässt sich gut aus Wasser umkrystallisieren. Aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes fällt Bariumchlorid ein Bariumsalz der Formel $C_{10}H_4O_8N_2S_2Ba$.

0,2178; 0,2229 g Subst. gaben 0,1042; 0,1078 g $BaSO_4$
Ber. Ba 28,46% Gef. Ba 28,15; 28,46%

Die freie Thiazol-4,5-dicarbonsäure zersetzt sich bei 177° und geht hierbei in die Thiazol-5-carbonsäure vom Smp. 196° über.

Darstellung des Thiazol-4,5-dicarbonsäure-bis-diäthylamids.

Aus der Thiazol-4,5-dicarbonsäure liess sich durch Erwärmen mit Thionylchlorid das Thiazol-4,5-dicarbonsäure-dichlorid erhalten. Lässt man das so gewonnene Säurechlorid während zwei Stunden bei 160° mit der berechneten Menge Diäthylamin-chlorhydrat reagieren, so lässt sich aus der Schmelze nach Zusatz von Wasser und Kaliumhydroxyd mit Äther das gebildete Bis-diäthylamid ausziehen. Die mit Kaliumhydroxyd getrocknete ätherische Lösung gibt nach dem Verdampfen des Äthers das Thiazol-4,5-dicarbonsäure-bis-diäthylamid, das sich durch Destillation (ca. 355° bei Atmosphärendruck) reinigen lässt. Smp. 44° (korr.).

4,290; 3,970 mg Subst. gaben 8,630; 8,000 mg CO_2 und 2,855; 2,620 mg H_2O
4,555; 4,330 mg Subst. gaben 0,5905; 0,5669 cm³ N_2 (25°, 722 mm; 26°, 722 mm)

$C_{13}H_{21}O_2N_3S$ Ber. C 55,11 H 7,42 N 14,84%
Gef. „ 54,86; 54,96 „ 7,45; 7,38 „ 14,11; 14,20%

Darstellung des Thiazol-5-carbonsäure-diäthylamids.

Dieses Derivat der Thiazol-5-carbonsäure lässt sich sowohl ausgehend von der Thiazol-5-carbonsäure als auch von der Thiazol-4,5-dicarbonsäure erhalten. Im ersten Fall gewinnt man durch Erwärmen mit Thionylchlorid das Thiazol-5-carbonsäurechlorid und kann dieses, wie bei der Darstellung des Thiazol-4,5-dicarbonsäure-bis-diäthylamids beschrieben wurde, mit Diäthylamin-chlorhydrat in das gewünschte Thiazol-5-carbonsäure-diäthylamid überführen. Das durch Destillation im Vakuum gereinigte Produkt zeigt bei 11 mm einen Siedepunkt von 152° und schmilzt bei 28° C. Die Verbindung ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und auch in Äther.

0,1645 g Subst. gaben 0,2060 g $BaSO_4$

$C_8H_{12}ON_2S$ Ber. S 17,42 Gef. S 17,20%

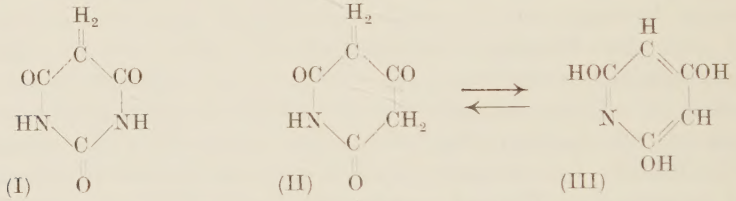
Geht man von der Thiazol-4,5-dicarbonsäure aus, so muss man daraus erst durch mehrstündiges Verkochen mit Essigsäure-anhydrid die Thiazol-5-carbonsäure darstellen, die sich dann ohne weitere Reinigung wie oben in ihr Diäthylamid überführen lässt.

Die *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel hatte die Freundlichkeit, diese Stoffe in ihrem biologischen Laboratorium auf ihre pharmakologische Wirkung zu prüfen. Nach dem Ergebnis dieser Untersuchungen besitzen die Thiazolcarbonsäure-dialkylamide analeptische Eigenschaften. In dieser Beziehung liegt eine Verwandtschaft zu einer Reihe von Carbonsäure-dialkylamiden vor, ohne dass aber die vorliegenden Verbindungen die Wirksamkeit des bekanntesten Vertreters dieser Gruppe, des Pyridincarbonsäure-diäthylamids (Coramin) erreichen.

Zur Kenntnis der Eigenschaften isosterer und strukturähnlicher Verbindungen III[1]): Über die Synthese in 5-Stellung geminal substituierter 2,4-Dioxo-thiazolidine mit narkotischen Eigenschaften.

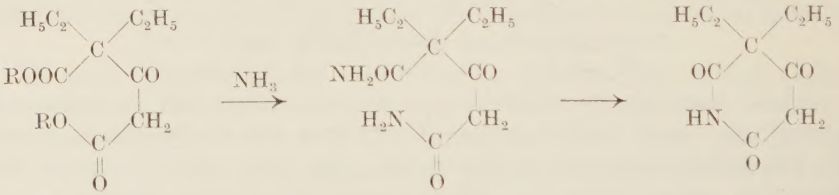
Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten[2]), die dem Versuche dienten, das viel erörterte Problem „Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften" zu fördern, interessierten uns die Eigenschaften von Verbindungen, die als isostere bzw. als strukturähnliche Dialkylbarbitursäuren aufgefasst werden können.

Ersetzt man in der Barbitursäure (I) eine –NH–-Gruppe durch die isostere $-CH_2-$-Gruppe, so erhält man eine Verbindung, die ein 2,4,6-Trioxo-piperidin (II) oder in der tautomeren Form (III) ein 2,4,6-Trioxy-pyridin darstellt.



(I) (II) (III)

Wir konnten die 2,4,6-Trioxo-5,5-diäthylpiperidin-Verbindung herstellen, ausgehend vom α,α-Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-ester:

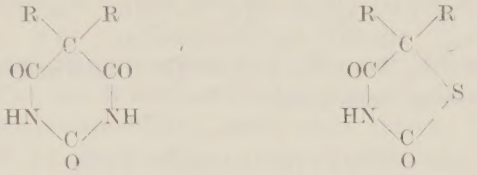


Durch Sublimation im Vakuum konnte ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 218° erhalten werden. Die Verbindung ist sauer, löslich in Natriumbicarbonatlösung. Mit Eisen(III)chlorid konnte keine Farbreaktion erhalten werden. Über die pharmakologische Wirkung der Verbindung berichten wir am Schlusse dieses Abschnittes.

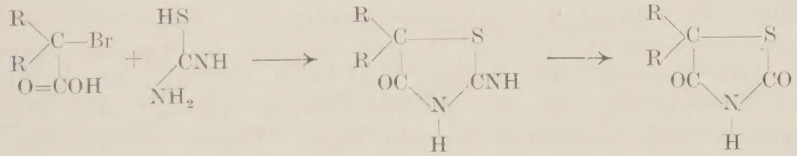
[1]) I. Helv. **20**, 204 (1937); II. Helv. **20**, 310 (1937). Vorliegende Mitteilung ist Gegenstand schweiz. Patentanmeldungen vom Oktober 1936.

[2]) *H. Erlenmeyer, M. Leo*, Helv. **15**, 1171 (1932); **16**, 1381 (1933); *H. Erlenmeyer, E. Berger*, Bioch. Z. **252**, 22 (1932); **255**, 429 (1932); **262**, 196 (1933); Helv. **16**, 733 (1933). Arch. exp. Path. Pharmakol. **177**, 116 (1934). Klin. Woch.schrift **14**, 536 (1935); *H. Erlenmeyer, E. Willi*, Helv. **18**, 740 (1935).

Ersetzt man in der symmetrischen Formel der Dialkyl-barbitursäuren eine –CO–NH–-Seite des Ringes[1]) durch –S–, so erhält man Verbindungen, die in der Struktur noch ein Profil mit den Dialkyl-barbitursäuren gemeinsam haben.



Solche 2,4-Dioxo-5,5-dialkyl-thiazolidine[2]) lassen sich synthetisch gewinnen, ausgehend von den entsprechenden Dialkyl-bromessigsäuren über die durch Kondensation mit Thioharnstoff zu erhaltenden 2-Imino-4-oxo-5,5-dialkyl-thiazolidine. Durch Verseifen der Iminogruppe erhält man die gewünschten Dioxoverbindungen.



An neuen Verbindungen stellten wir auf diesem Wege her:

2,4-Dioxo-5,5-diäthyl-thiazolidin
2,4-Dioxo-5,5-dipropyl-thiazolidin
2,4-Dioxo-5,5-phenyl-äthyl-thiazolidin

Durch direktes Behandeln des 2-Imino-4-oxo-thiazolidins (Pseudothiohydantoin) mit Allylbromid in alkalischer Lösung konnte 2-Imino-4-oxo-5,5-diallyl-thiazolidin und durch Verseifen 2,4-Dioxo-5,5-diallyl-thiazolidin erhalten werden.

Diese 2,4-Dioxo-5,5-dialkyl-thiazolidine sind farblose, geruchlose, krystallisierte Verbindungen, schwache Säuren wenig löslich in Wasser, gut löslich in Äther, Alkohol oder Benzol.

Eine Methylierung des Stickstoffs liess sich mit Methyljodid in alkalischer Lösung leicht durchführen und ergab z. B. 2,4-Dioxo-3-methyl-5,5-diäthyl-thiazolidin. Diese neutrale Verbindung ist bei Zimmertemperatur flüssig, in Wasser unlöslich, gut löslich in Äther.

---

[1]) Über die Bedeutung der Gruppe –CO·NH·CH– bzw. –CO·NH·R– siehe die interessante Arbeit von *E. Preiswerk* über „Schlafmittelsynthese", Festschrift *E. Barell*, Basel 1936, S. 185; C. **1937**, I., 4641.

[2]) *H. L. Wheeler, A. Barnes* erhielten aus Methyl-α-sulfocyan-isobutyrat die 2,4-Diketo-5,5-dimethyl-thiazolidin-Verbindung, die wir für Vergleichszwecke über die entsprechende 2-Iminoverbindung herstellten. Über Diarylverbindungen siehe Am. Soc. **58**, 2546 (1936).

Die *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel *(Ciba)*[1]) hatte die Freundlichkeit, die Verbindungen in ihrem biologischen Laboratorium auf ihre pharmakologische Wirkung zu prüfen. Es zeigte sich, dass einigen von den Stoffen, per os oder in intravenösen Gaben verabreicht, eine schlaferzeugende Wirkung zukommt, vergleichbar der Wirkung von Dialkyl-barbitursäuren. Wir werden in einer späteren, besonderen Mitteilung über die Einzelheiten dieser pharmakologischen Prüfung berichten.

Experimenteller Teil.

2,4,6-Trioxo-5,5-diäthyl-piperidin.

50 cm³ α,α-Diäthyl-acetondicarbonsäure-ester, nach den Angaben von *M. Conrad*[2]) gewonnen, werden gut gekühlt und mit 50 cm³ einer kalt gesättigten, wässerigen Ammoniaklösung in geschlossenem Gefäss mehrere Stunden geschüttelt. Aus der wässerigen Lösung wird beim vorsichtigen Eindampfen eine Krystallisation erhalten. 10 g dieser Krystallmasse werden mit 10 g krystallisiertem Natriumcarbonat und 35 cm³ Wasser während 10 Minuten gekocht. Nach dem Ansäuern mit Eisessig fällt beim Abkühlen ein krystallisierter Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol oder 20-proz. Essigsäure umkrystallisiert werden kann. Durch Sublimation im Vakuum erhält man reines 2,4,6-Trioxo-5,5-diäthyl-piperidin vom Smp. 218°.

4,630 mg Subst. gaben 10,025 mg CO_2 und 2,965 mg H_2O
4,610 mg Subst. gaben 0,3214 cm³ N_2 (19°, 719 mm)
$C_9H_{13}O_3N$ Ber. C 59,01 H 7,10 N 7,75%
Gef. „ 59,05 „ 7,16 „ 7,71%

Durch potentiometrische Titration lässt sich das Äquivalentgewicht der Säure ermitteln:

0,1834 g Subst. verbrauchten 9,9 cm³ 0,1-n. NaOH
$C_9H_{13}O_3N$ Äquiv.-Gew. Ber. 183 Gef. 185,2

2,4-Dioxo-5,5-diäthyl-thiazolidin.

19,5 g Diäthyl-bromessigsäure[3]) werden mit 8 g Thioharnstoff auf dem Wasserbad während 6 Stunden im Vakuum erwärmt. Nach dem Erkalten fügt man das gleiche Volumen Wasser hinzu und versetzt mit festem Natriumcarbonat oder konzentrierter Ammoniaklösung bis zur schwach alkalischen Reaktion. Das krystallisierte 2-Imino-4-oxo-5,5-diäthyl-thiazolidin kann aus kochendem Wasser oder aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiert werden.

[1]) Wir möchten auch an dieser Stelle der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel für die Unterstützung unserer Arbeit unseren besten Dank sagen.
[2]) *M. Conrad*, B. **33**, 3438 (1900).
[3]) *J. Volhard*, A. **242**, 161 (1878).

Smp. 233,5° (korr.)[1]). Die Substanz ist in Äther und Benzol fast unlöslich, wenig löslich in siedendem Benzol.

4.670 mg Subst. gaben 8,390 mg CO_2 und 2,930 mg H_2O
4.380 mg Subst. gaben 0,6566 cm³ N_2 (25°, 719 mm)
$C_7H_{12}ON_2S$ Ber. C 48,83 H 6,97 N 16,27%
Gef. „ 49,00 „ 7,02 „ 16,25%

17,2 g der Substanz werden mit 30-proz. Schwefelsäure oder mit konz. Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Das sich bildende 2,4-Dioxo-5,5-diäthyl-thiazolidin lässt sich durch Destillation im Vakuum (165° bei 14 mm) reinigen. Die Verbindung, eine schwache Säure, ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, wenig löslich in heissem Wasser und Ligroin. Aus heissem Ligroin lässt sie sich gut umkrystallisieren. Smp. 76°.

4.330 mg Subst. gaben 7,715 mg CO_2 und 2,455 mg H_2O
4.002 mg Subst. gaben 0,276 cm³ N_2 (24°, 738 mm)
$C_7H_{11}O_2NS$ Ber. C 48,55 H 6,38 N 8,09%
Gef. „ 48,59 „ 6,34 „ 7,70%

2,4-Dioxo-3-methyl-5,5-diäthyl-thiazolidin.

8,6 g 2,4-Dioxo-5,5-diäthyl-thiazolidin werden in 25 cm³ 2-n. Natronlauge mit 10,5 g Methyljodid und mit Methylalkohol bis zur vollständigen Lösung versetzt. Nach dem Erwärmen im geschlossenen Gefäss erhält man aus der Lösung 2,4-Dioxo-3-methyl-5,5-diäthyl-thiazolidin als Öl. Es lässt sich im Vakuum von 10 mm bei 118° destillieren. Die Verbindung ist unlöslich in Säuren und Laugen, leicht löslich in Äther und Alkohol.

3,570 mg Subst. gaben 6,665 mg CO_2 und 2,225 mg H_2O
4,635 mg Subst. gaben 0,3166 cm³ N_2 (23°, 717 mm)
21,060 mg Subst. gaben 26,210 mg $BaSO_4$
$C_8H_{13}O_2NS$ Ber. C 51,33 H 6,95 N 7,48 S 17,11%
Gef. „ 50,92 „ 6,97 „ 7,43 „ 17,09%

2,4-Dioxo-5,5-di-n-propyl-thiazolidin.

55 g Dipropyl-bromessigsäure werden mit 19 g Thioharnstoff unter Vakuum im Ölbad für kurze Zeit auf 160° erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt das gebildete Bromhydrat der Base zu einer festen Masse. Nach Zusatz von Wasser neutralisiert man mit konz. Ammoniaklösung und erhält die freie Base krystallisiert. Sie lässt sich aus viel heissem Wasser und besser aus Alkohol umkrystallisieren. 2-Imino-4-oxo-5,5-dipropyl-thiazolidin schmilzt bei 230° (korr.).

4,215 mg Subst. gaben 8,265 mg CO_2 und 2,875 mg H_2O
3,955 mg Subst. gaben 0,4885 cm³ N_2 (22°, 718 mm).
$C_9H_{16}ON_2S$ Ber. C 54,00 H 8,00 N 14,00%
Gef. „ 53,48 „ 7,63 „ 13,50%

[1]) *E. Clemmensen, A. H. C. Heitman* erhielten diese Verbindung als Nebenprodukt bei der Reaktion von Diäthyl-oxyessigsäure mit Thioharnstoff. Am. **40**, 280 (1908).

Die Verseifung mit Säuren führt zu 2,4-Dioxo-5,5-dipropyl-thiazolidin. Die Verbindung, aus Ligroin umkrystallisiert, schmilzt bei 72°. Sie ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Dioxan, wenig löslich in Wasser.

4,180 mg Subst. gaben 8,225 mg CO_2 und 2,605 mg H_2O
4,955 mg Subst. gaben 0,4288 cm³ N_2 (27°, 723 mm)
20,305 mg Subst. gaben 23,800 mg $BaSO_4$

$C_9H_{15}O_2NS$	Ber. C 53,73	H 7,46	N 6,96	S 15,92%
	Gef. „ 53,60	„ 6,97	„ 7,18	„ 16,14%

2,4-Dioxo-5,5-phenyl-äthyl-thiazolidin.

Durch Bromieren von Phenyl-äthyl-essigsäure erhielten wir das Phenyl-äthyl-bromessigsäure-bromid. Man gewinnt die freie Säure durch Zufügen von Wasser-Pyridin und Trennen der Schichten nach Zusatz von Salzsäure.

Die Kondensation mit Thioharnstoff führt in diesem Falle in grösserem Umfang zu einem Zersetzungsprodukt, indem z-Phenyl-crotonsäure vom Smp. 136° [1]) entsteht.

Das Kondensationsprodukt, aus Phenyl-äthyl-bromessigsäure und Thioharnstoff nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum erhalten, wird mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Diese Lösung enthält die gebildete z-Phenyl-crotonsäure.

4,405 mg Subst. gaben 11,915 mg CO_2 und 2,425 mg H_2O

$C_{10}H_{10}O_2$	Ber. C 73,70	H 6,21%	
	Gef. „ 73,71	„ 6,15%	

Der nach der Behandlung mit Natriumcarbonatlösung verbleibende Rückstand wird mit 2-n. Schwefelsäurelösung 4 Stunden am Rückfluss gekocht und auf diese Weise die Bildung der Dioxo-Verbindung erzielt. Durch Ausziehen mit Äther und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Xylol erhält man 2,4-Dioxo-5,5-phenyl-äthyl-thiazolidin. Smp. 138,5°. Die Verbindung ist in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich.

4,650 mg Subst. gaben 0,2675 mg N_2 (21°, 718 mm)
19,618 mg Subst. gaben 20,390 mg $BaSO_4$

$C_{11}H_{11}O_2NS$	Ber. N 6,33	S 14,47%	
	Gef. „ 6,31	„ 14,22%	

2,4-Dioxo-5,5-diallyl-thiazolidin.

In einer 1 Liter fassenden Druckflasche werden 50 g Natriumhydroxyd in 500 cm³ Wasser mit 116 g 2-Imino-4-oxo-thiazolidin versetzt und 242 g Allylbromid zugegeben. Beim Schütteln tritt Erwärmung ein, nach deren Abklingen man weitere 30 g Natriumhydroxyd hinzufügt. Nach einer Stunde wird bei ständigem Schütteln alles Allylbromid verbraucht. Das gebildete Öl wird abgetrennt und direkt durch Verkochen mit 30-proz. Schwefelsäure in die Dioxo-

[1]) *O. Dimroth* und *H. Feuchter* geben als Smp. 136° an, B. **36**, 2255 (1903).

Verbindung übergeführt. Durch Destillation im Hochvakuum kann die Verbindung gereinigt werden. 2,4-Dioxo-5,5-diallyl-thiazolidin schmilzt bei 90,5°. Die Verbindung ist schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol oder Benzol.

5,396 mg Subst. gaben 10,872 mg CO_2 und 2,643 mg H_2O
5,062 mg Subst. gaben 0,314 cm³ N_2 (23°, 728 mm)
$C_9H_{11}O_2NS$ Ber. C 54,77 H 5,62 N 7,10%
Gef. „ 54,95 „ 5,51 „ 6,85%

Dass es sich bei dem neuen Stoff um die 5,5-Diallyl-Verbindung handelt und keine N-Allyl-Verbindung vorliegt[1]), konnte durch alkalischen Abbau der Substanz erwiesen werden, der kein Allylamin, sondern nur Ammoniak ergab.

[1]) Die direkte Allylierung der Senfölessigsäure erfolgt nach unseren Beobachtungen in 5,3- und in 5,3,5-Stellung.

Curriculum vitae.

Ich, Harald Konrad von Meyenburg, wurde am 27. November 1911 in Basel geboren als Sohn des Konrad Viktor von Meyenburg, Maschineningenieur in Basel, von Schaffhausen, und seiner Gattin Henriette, geb. Martin, von Genf.

Ich besuchte die Primarschule, das Untere Gymnasium und die erste Klasse der Oberen Realschule in Basel. Die drei letzten Schuljahre besuchte ich die Obere Realschule Schloss Salem, wo ich im Frühjahr 1930 das badische Abiturzeugnis bekam.

Im Sommersemester 1930 vertrat ich den Leiter der Schule Schloss Salem während seines Aufenthaltes in Amerika. Im Oktober desselben Jahres immatrikulierte ich mich an der Universität Basel um Chemie zu studieren.

Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Vor ihm legte ich am 29. April 1933 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie ab.

Vom Wintersemester 1933 an war ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe mit organischen Arbeiten beschäftigt und bestand am 21. Juni 1935 das Vorexamen in organischer Chemie.

Mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit, die auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer entstand, war ich von Oktober 1935 bis November 1937 beschäftigt.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, P. Buchner, S. Edelbacher, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, R. Flatt, H. Gschwind, P. Häberlin, A. Hagenbach, K. Joel, E. Miescher, A. Ostrowski, P. Ruggli, H. Rupe, O. Spiess, R. Tschudi, M. Wehrli.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.

Meinen besonderen Dank möchte ich meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer für seine unermüdlichen Ratschläge und Anregungen aussprechen, sowie auch Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für das mir stets erwiesene Wohlwollen.